

schäftigt und ist von ihnen verneint worden. Zum gleichen Ergebniss ist Pringsheim¹⁾ gekommen.

Die Pringsheim'sche Vorstellung, dass sich Zwischenproducte bilden, erscheint mir für alle einschlägigen Fragen vorerst die nützlichste und relativ befriedigendste.

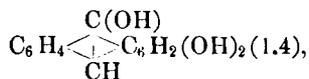
Herrn Prof. Haber spreche ich für seine Unterstützung meinen besten Dank aus.

Karlsruhe i. B., 16. April 1905.

307. C. Liebermann und L. Mamlock: Ueber die Jod-Jodwasserstoff-Verbindungen stickstofffreier Anthrachinonderivate.

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Bei ihrer Auffindung der Jod- und Jodwasserstoff-Verbindungen der Anthrachinone und Anthranole²⁾ haben Liebermann, Glawe und Lindenbaum eine eingehendere Untersuchung dieser eigenthümlichen Verbindungsklasse in Aussicht gestellt, welche im Folgenden zur Ausführung gekommen ist. Wir sind bei derselben nicht über den Kreis der Anthrachinone und Anthranole hinausgegangen, und haben selbst diesen wegen der Unregelmässigkeit der Resultate nicht allzusehr ausgedehnt. Weit entfernt nämlich, dass diese Verbindungen alle auf eine gemeinsame Formel zurückführbar wären, hat sich vielmehr ergeben, dass von derselben Substanz oft mehrere dieser losen Verbindungen existiren können. Die jeweils zu Stande kommende hängt sowohl von dem betreffenden Anthrachinon- (bzw. Anthranol-) Derivat, als auch von der Concentration der Jodwasserstoffsäure und der Zeitdauer der Reaction ab. So giebt das Chinizarin die in der vorigen Abhandlung erwähnte schwarze Jodwasserstoffverbindung, welche beim Aufstreichen auf Thon unter Jodwasserstoffentwicklung Chinizarin zurückliefert, nur dann, wenn das Einleiten der Jodwasserstoffsäure ganz kurze Zeit andauert hat; in allen übrigen Fällen aber bildet sich eine Jodverbindung, deren organischer Bestandtheil nicht mehr Chinizarin, sondern dessen Reductionsproduct, das 1.4-Di-oxy-anthranol,



¹⁾ Wied. Ann. 32, 331.

²⁾ Diese Berichte 37, 3341 [1904].

ist. Ebenso giebt Alizarin im Anfang der Reaction eine Jodverbindung, in der noch das Alizarin als solches enthalten ist, während bei längerem Einleiten der Jodwasserstoffsäure die nach der vorigen Mittheilung einer »noch unbekanntes Reductionsstufe«¹⁾ des Alizarins zugehörige Jodverbindung entsteht.

Aus Anlass dieses Einflusses der Jodwasserstoffconcentration haben wir bei einem Theil der neueren Versuche das Einleiten des Jodwasserstoffs dadurch ersetzt, dass wir uns einer Lösung von Jodwasserstoffgas in trockenem Benzol bedienten, die wir der Benzollösung der organischen Substanz in der gewünschten Menge zusetzten. Benzol löst sehr beträchtlich, bei 10—15° über 20 pCt. Jodwasserstoff, zu einer stark rauchenden Flüssigkeit auf, die man, um sie farblos zu erhalten, in möglichst gefüllten Glasstöpselflaschen im Dunkeln aufbewahren muss. Diese Lösung bildet ein für unsere Zwecke sehr brauchbares Reagens.

Da mehrfach beobachtet wurde, dass die sofort ausgefallenen Jodverbindungen bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit besser krystallinisch wurden, so wurde allgemein den Verbindungen Zeit zu ihrer Bildung gegeben. Zu dem Zwecke wurden die Mischungen bei stark überschüssiger Jodwasserstoffsäure meist 20 Stunden im Dunkeln in Glasstöpselflaschen sich selbst überlassen, die Niederschläge dann schnell decantirt, mit Benzol und Ligroin ausgewaschen, und, nach dem Absaugen auf Thon, in Dunkelexsiccatoren über Paraffin und Natronkalk aufbewahrt.

Von neuem hat sich, aber jetzt in erweitertem Umfang, ergeben, dass den aus dem Anthrachinon und seinen Derivaten bei einiger Dauer der Jodwasserstoffreaction erhaltenen Jodverbindungen die Anthranolstufe des betreffenden Derivates zu Grunde liegt. Die organische Grundlage lässt sich stets ermitteln, weil alle diese Jodverbindungen mit wenig Alkohol, dem man zweckmässig sofort wässrige

¹⁾ Diese »noch unbekanntes« Reductionsstufe ist nach unseren neueren Versuchen in der Hauptsache nichts anderes als Desoxyalizarin, $C_{14}H_{10}O_3$, dem eine kleine Menge einer beigemischtes weiteren Reductionsstufe etwas abweichende Eigenschaften verleiht. Wir schliessen dies namentlich daraus, dass Diacetylalizarin, welches sich wegen seiner grösseren Löslichkeit in Benzol für die Jodwasserstoffreaction besser als Alizarin eignet, bei der Spaltung seiner Jodverbindung reines Desoxyalizarin — die Acetylgruppen sind dabei gleichzeitig durch die Jodwasserstoffsäure eliminirt worden — liefert.

0.1539 g Subst.: 0.4173 g CO_2 , 0.0617 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.33, H 4.42.

Gef. » 73.95, » 4.44.

schweflige Säure nachfügt, glatt unter Ausscheidung der organischen Grundlagen zerfallen. Wir haben uns selbstverständlich davon überzeugt, dass die schweflige Säure ihrerseits in dieser Verdünnung die Anthrachinonderivate und ihre Reductionsstufen in keiner Weise verändert.

Anthrachinon, *p*-Methylantrachinon, *γ*-Phenyloxanthranol, Erythroxyanthrachinon, Chinizarin, Chrysazin, Chrysophansäure, Alizarin u. a. geben so Jod-Jodwasserstoff-Verbindungen ihrer Anthranolstufe. Ganz rein erhält man allerdings die Anthranolstufe durch diese Zersetzung noch nicht, wohl weil sich immer kleine Mengen einer höheren oder niederen Oxydationsstufe mitbilden; ein einmaliges Umkrystallisiren aber genügt meist zur völligen Reinigung der Anthranolstufe. Wir würden den Weg über die Jodverbindungen sogar zur Darstellung der Anthranolstufe empfehlen können, hätten wir nicht bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass mittels der früher von dem Einen von uns und Gimbel¹⁾ angegebenen Methode zur Gewinnung von Anthranol aus Anthrachinon durch Kochen mit Eisessig, Zinn und wenig Salzsäure, ganz allgemein auch andere, namentlich die obigen, Anthrachinonderivate in bester Ausbeute und voller Reinheit in die zugehörigen Anthranole übergeführt werden können.

Diese Auffindung der Anthranolgrundlage in der vom Anthrachinon aus erhaltenen Jodwasserstoffverbindung hatte uns schon in der vorigen Abhandlung die Frage nahegelegt, ob nicht etwa die so erhaltenen Verbindungen die Jodadditionsproducte der Anthranole seien. Unsere directen Versuche zur Addition von Jod an Anthranole hatten uns denn auch Verbindungen von annähernd der erwarteten Zusammensetzung ergeben, die den zuvor erhaltenen Jodwasserstoffverbindungen äusserst ähnlich waren. Bei ihrer näheren Untersuchung erscheinen aber auch diese Verbindungen nicht mehr als einfache Jodadditionsproducte, sondern sie enthalten neben Jod auch noch Jodwasserstoff.

Besonders aber überraschte es uns, jetzt zu finden, dass auch die reinen Anthranole mit unserem farblosen Benzol-Jodwasserstoff-Reagens oft fast momentan und in beträchtlicher Menge jodähnliche, meist gut krystallisirte Verbindungen gaben.

Zum Verständniss dieser Reaction ist es notwendig, hier Einiges über die Ausbeuten einzuschalten. Im allgemeinen sind die Letzteren reichlich. Am besten — bis zu 60—70 pCt. der verwendeten organischen Grundlage enthaltend — sind sie für die Combinationen: Chinonstufe + Jodwasserstoff, oder Anthranolstufe + Jod + Jodwasserstoff, weniger gut für die Anthranolstufe + Jod und am schlechtesten

¹⁾ Diese Berichte 20, 1854 [1887].

— etwa nur 40–50 pCt. der verwendeten Grundlage umfassend — für die Anthranolstufe + Jodwasserstoff. Durch die-e unvollständigen Ausbeuten ist genügender Spielraum gegeben, dass sich aus der Anthranolstufe + Jod auch etwas Chinonstufe + Jodwasserstoff und ferner aus der Anthranolstufe + Jodwasserstoff weitergehende Reactionsproducte und Jod bilden, sodass immer Jod, Jodwasserstoff und Anthranolstufe gleichzeitig vorhanden sind. Was hierbei die Reducirbarkeit auch der Anthranolstufe anbetrifft, so konnten wir in der That in dem speciellen Falle: Anthranol + Jodwasserstoff beim Verdunsten der Mutterlauge über Paraffin sogar die Entstehung von Anthracenbhydrür in kleiner Menge nachweisen.

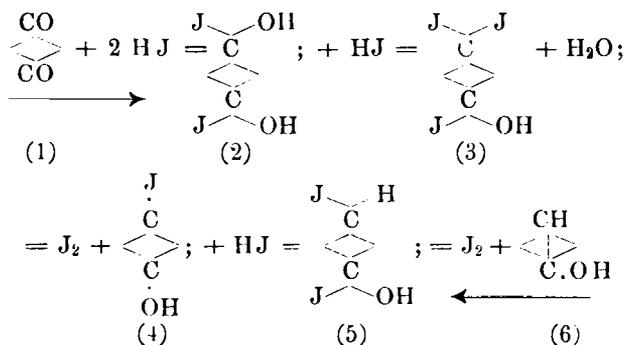
Ist nun unter solchen Verhältnissen die Anthranolstufe auch noch diejenige, welche am leichtesten Jod-Jodwasserstoff-Verbindungen oder die schwerst löslichen Producte dieser Art bildet, so wird diese Verbindungsform bei sämtlichen Combinationen vorwiegend zu entstehen Gelegenheit haben (cf. unten Methylantranol). Das wesentliche Beharren auf der Anthranolstufe, wenn man von der Chinonstufe ausgeht, hat seinen weiteren Grund in der anscheinend viel geringeren Reductionsgeschwindigkeit der Anthranolstufe.

Wie weit man bei dieser Sachlage die einzelnen Verbindungen erhält, wird oft eine Frage des Gleichgewichts sein. Thatsächlich haben wir Fälle (z. B. bei Anthranol + Jod) von successiven Anschüssen aus derselben Lösung beobachtet, welche, trotz sehr ähnlichen, schön krystallisirten Aussehens, sehr verschieden zusammengesetzt waren.

Die betrachteten Verhältnisse erklären auch, warum sich die einzelnen Anthrachinonabkömmlinge in unserer Reaction so individuell verschieden verhalten; ist ihre verschieden grosse Neigung zur Reduction und Oxydation doch längst bekannt.

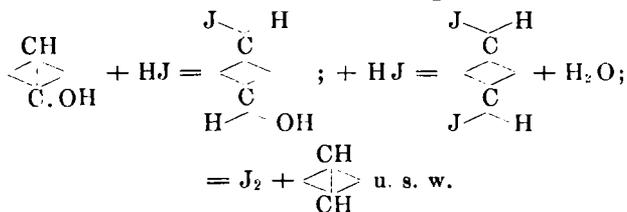
Das hier kurzweg als Reduction bezeichnete Verhalten der Anthrachinone etc. gegen bezolischen Jodwasserstoff ist wohl bei näherer Betrachtung etwas anders, und zwar als Addition und deren Folgeerscheinungen, zu deuten. Denn das Benzol-Jodwasserstoff-Reagens ist keineswegs ein so energisches Reductionsmittel, wie man nach unseren oft momentanen Anthrachinonreactionen schliessen könnte. So werden z. B. Nitroverbindungen wie Nitrobenzol, Nitrotoluol, *o*- und *p*-Nitrophenol, Nitrokresol, sofern man Erwärmung und allzu grosse Concentration vermeidet, von dem Reagens nur sehr langsam angegriffen. Man wird sich daher den Uebergang von den Anthrachinonen zu den Anthranolen etwa gemäss dem folgenden Schema vorzustellen haben, wobei hier nur die in Betracht kommende Meso-gruppe ausgeschrieben ist:

[(1) bedeutet die Chinon-, (6) die Anthranol-Stufe]



Diese Betrachtung gewährt noch den Vortheil, die Addition von Jod an die Anthranole und die Jodwasserstoffreaction der Chinone auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Auch die Reduction des Anthranols unterliegt der nämlichen Deutung;



Man weiss längst, dass die Additionsgeschwindigkeit *et. par.* in hohem Maasse von den übrigen Bestandtheilen des Moleküls abhängt. Die Zurückführung auf Addition macht daher das individuelle Verhalten der Einzelverbindungen, in Folge ihrer verschieden besetzten Benzolreste verständlich.

Experimentelles.

Mit Bezug auf das Analysenmaterial und die Analyse müssen hier einige Schwierigkeiten hervorgehoben werden.

Bei der Lockerheit der Verbindungen empfiehlt sich ein Umkrystallisiren meist nicht; dass dabei grössere Reinheit erzielt wird, ist keinesfalls erwiesen. Besonders Schwierigkeiten macht bei diesen Verbindungen der richtige Zeitpunkt für die Gewichtsconstanz zur Analyse. Absolut constant werden die meisten dieser Verbindungen überhaupt nicht, indem sie im Exsiccator dauernd kleine Mengen Jod oder Jodwasserstoff verlieren. Am schlimmsten ist dies bei den weniger krystallinischen Verbindungen, deren Analyse dadurch recht unsicher wird¹⁾. Für die krystallisirten fanden wir ein 24-stündiges

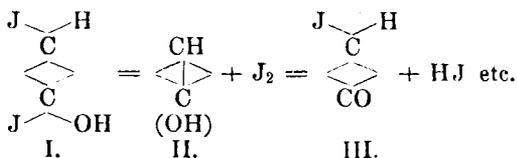
¹⁾ In einer Erythrooxyanthranolverbindung sank der Jodgehalt bei 4½ monatlangem Aufbewahrung im Exsiccator von 70 auf 32 pCt.

Verweilen im dunklen Paraffin-Natronkalk-Exsiccator am zweckentsprechendsten. Für die Kenntniss der Menge der organischen Substanz haben wir von der Koblenwasserstoffbestimmung abgesehen, weil deren Zahlen zu sehr durch beigemischte andere Oxydationsstoffen, Halogenabspaltungen etc. beeinflusst werden. Ein guter Ersatz hierfür liegt aber in der Benutzung der glatten Spaltung, welche alle diese Verbindungen erfahren, und bei der es durch einige Uebung gelingt, die organische Grundlage so gut wie quantitativ zur Wägung zu bringen. Hierzu wird die gewogene Substanz mit wenig kaltem Alkohol, der die Zerlegung momentan hervorbringt, versetzt, sofort vorsichtig mit wässriger schwefliger Säure und schliesslich mit sehr viel Wasser verdünnt und 24 Stunden sich selbst zu überlassen.

Die organische Substanz wird dann auf gewogenem Filter oder im Gooch-Tiegel gesammelt und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz gebracht. Man hat dabei auch den Vortheil, die zu Grunde liegende Substanz näher untersuchen zu können. Zugleich dient das Filtrat zur Bestimmung des Gesamtjods durch Fällung als Jodsilber. Von der Zuverlässigkeit der letzteren Bestimmungen überzeugten wir uns dadurch, dass gelegentliche Parallelbestimmungen des Gesamtjods nach Carius stets übereinstimmende Zahlen ergaben.

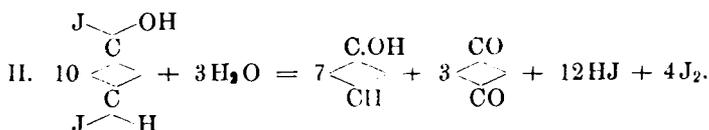
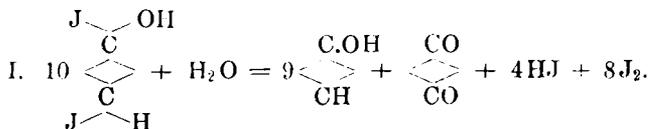
Sehr wünschenswerth war eine Bestimmung des Jods nach den beiden Formen: »addirtes Jod« oder Jodwasserstoff, in denen das Jod in den Verbindungen enthalten sein kann. Das »addirte Jod« wurde bestimmt, indem man nach der Zersetzung der gewogenen Substanz mit wenig Alkohol und viel Wasser sofort mit $\frac{1}{100}$ -n Thio-sulfatlösung titrirte. Die Zulässigkeit der Bestimmung ergibt sich daraus, dass aliquote Theile derselben Lösung uns leidlich übereinstimmende Zahlen lieferten.

Dennoch hat uns diese Methode nicht zu brauchbaren Zahlen für das »addirte Jod« und den inneren Bau unserer Verbindungen geführt. Dies wird dadurch verständlich, dass Verbindungsformen, wie beispielsweise (5) in der obigen Phasenannahme (S. 1788), je nach der Neigung der betreffenden Einzelsubstanz sich beim Zerfall mehr als Anthranol + J₂ oder als Oxyanthranol + 2 HJ verhalten werden:



Welchen bedeutenden Unterschied eine grössere oder geringere Neigung dieser Art auf den schliesslichen Befund der Jodvertheilung ausüben kann, ergeben wohl am besten die folgenden beiden summa-

rischen Gleichungen des möglichen Zerfalls von (5), bei denen immer noch die Anthranolstufe das vorwiegende Spaltungsproduct bleibt.



Unsere Zahlen für »addirtes Jod« können wir aus diesem Grunde keinen grössern Werth beimessen, sie werden dafür in viel zu hohem Betrage von ihrer gleichzeitigen Function, ein Maass der Hinneigung der Einzelsubstanz zu der einen oder anderen Grundform zu sein, beeinflusst. Aus diesem Grunde haben wir sie im experimentellen Theil überall in Klammern gesetzt.

Unsere Verbindungen können, wie oben angedeutet, als Additionen an die Mesogruppe, oder als jodjodwasserstoffsäure Salze gedeutet werden. Die letztere Formulirung entspricht als die voraussetzungslosere oder kürzere am besten dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntniss dieser Verbindungen und bringt sie auch zugleich in die erwünschten näheren Beziehungen zu den Ammoniumperjodiden, denen sie äusserlich so sehr gleichen. Zu einer allen gemeinsamen Formel haben unsere Analysen nicht geführt; ferner mag betont werden, dass auch die weiterhin angegebenen Einzelformeln, nach dem oben Gesagten, noch keineswegs durchweg als zuverlässig betrachtet werden können.

Anthrachinon (kalt gesättigte Benzollösung) und Jodwasserstoffgas (eingeleitet)¹⁾.

Schöne, kantharidenglänzende Blätter. Im Exsiccator (Paraffin, Natronkalk) nicht constant.

	Gesamt-Jod	Anthranol	Summe
a) aus Benzol umkrystallisirt, nach 24 Stunden analysirt	58.3 pCt.		
b) neue Darstellung	57.8 »		
c) neue Darstellung	58.3 »		
(addirtes Jod 43.8 pCt.)	58.3 »	35.6 pCt.	94.4 pCt.
d) wie c) noch 3 Tage im Exsiccator	57.0 »	39.2 »	96.2 »
Ber. (C ₁₄ H ₁₀ O.H) ₂ J ₂	56.6 »	43.2 »	

¹⁾ Bei der grossen Zahl der ausgeführten Analysen sind, der Raumsparniss wegen, die einzelnen Wägungszahlen fortgelassen und nur die Procentzahlen angegeben.

Annähernd die hier berechneten Zahlen waren früher (diese Berichte 37, 3343 [1904]) für die Verbindung aus Anthranol und Jod erhalten worden.

Als die Verbindung aus

Anthranol und Jod

jetzt durch Vermischen gleicher Moleküle ihrer Schwefelkohlenstofflösungen dargestellt wurde, ergaben sich, obwohl auch diese Verbindung gut krystallisirt war, doch immerhin abweichende Zahlen:

	Gesammt-Jod	Anthranol	Summe
(addirtes Jod 48.6 pCt.)	60.4 pCt.	36.4 pCt.	96.8 pCt.

Nach der ersten Abscheidung von 2.7 g (aus 2.5 g Anthranol und 3.7 g Jod) wurden nach je 2 Tagen noch 4 neue Anschüsse im Betrage von je 0.25 g erhalten (Gesamtausbeuten 3.7 g), die, da sie in hübschen, tief dunklen Nadeln krystallisirten, gleichfalls analysirt wurden. Aus den Analysen geht mit Sicherheit hervor, dass hier jedenfalls mehrere sehr ähnliche Verbindungen existirten.

	Gesammt-Jod	Anthranol	Summe
Der 2. Anschuss ergab:			
(addirtes Jod« 52.8 pCt.)	66.1 pCt.	33.2 pCt.	99.3 pCt.
Ber. $C_{11}H_{10}O.HJ.J_2$:			
(addirtes Jod« 44.1 pCt.)	66.2 »	33.7 »	
Der 3. Anschuss ergab:			
(addirtes Jod« 38.7 pCt.)			
Der 4. Anschuss ergab	46.9 »	52.1 »	99.0 »
Der 5. Anschuss ergab: (addirtes Jod« 39.1 pCt.)			

Vielleicht ist der 1. Anschuss die früher analysirte Verbindung, mit der bereits ein Theil des 2. Anschusses auskrystallisirt ist. Für den 4. Anschuss wollen wir keine Formel aufstellen. Ueber den Unwerth der als »addirtes Jod« gefundenen Zahl ist oben das Nähere auseinandergesetzt.

Anthranol und Jodwasserstoff.

Beide Benzollösungen wurden so vermischt, dass Jodwasserstoff in grossem Ueberschuss vorhanden war. Es scheiden sich grüne, metallisch glänzende Nadeln in mangelhafter Ausbeute ab. Das Filtrat liefert nach 2 Tagen einen neuen Anschuss, dessen Farbe stark nach orange hinneigt.

Beide Anschüsse haben dieselbe Zusammensetzung:

	Gesammt-Jod	Anthranol	Summe
1. Anschuss: (addirtes Jod«: 21.4 pCt.)	33.5 pCt.	64.4 pCt.	97.9 pCt.
2. Anschuss: (addirtes Jod«: 21.1 »)	32.7 »	64.8 »	97.5 »

Die aus Anthranol mit Jodwasserstoff erhaltenen Verbindungen sind hier ganz anders zusammengesetzt, als die aus Anthranol und Jod oder aus Anthrachinon und Jodwasserstoff dargestellten. Die vorstehenden Zahlen würden auf eine Formel: $(C_{14}H_{10}O)_4.HJ.J_2$ passen.

	Gesammt-Jod	Anthranol
Ber. (addirtes Jod«: 22.0 pCt.)	33.0 pCt.	67.0 pCt.

Bemerkenswerth ist, dass bei weiterem Zusatz der Benzol-Jodwasserstofflösung in grossem Ueberschuss der dunkle Niederschlag sich plötzlich aufbellt und eine schöne, orangerothe Farbe annimmt. Er ergab nunmehr, im Vacuum getrocknet, folgende Zahlen:

Gesammt-Jod	Anthranol	Summe
49.2 pCt.	50.0 pCt.	99.2 pCt.

Diese Daten entsprechen der Formel:

$(C_{14}H_{10}O.HJ)_4.J_2$ (resp. der vorigen

Formel + 3HJ) 49.4 » 50.3 »

Aus siedendem Benzol krystallisirt er in schönen, grünen Nadeln, die aber unter der Lupe nicht einheitlich aussehen. Dieser Verbindung nähert sich in der Zusammensetzung der oben angeführte 4. Anschuss aus der Reaction Anthranol + Jod: vielleicht sind beide identisch.

β -Methyl-anthrachinon (kalte Benzollösung) und Jodwasserstoffgas (eingeleitet).

Da wegen der leichteren Löslichkeit des Methylanthrachinons in Benzol hier in viel concentrirterer Lösung als beim Anthrachinon gearbeitet werden konnte, wurde während des Jodwasserstoffeinleitens gekühlt. Es fielen reichlich braune amorphe Flocken aus, die am nächsten Tage unter der Flüssigkeit zu schönen, tief dunklen, dicken Nadeln geworden waren. Beim Befeuchten mit Alkohol wurde nicht β -Methylanthrachinon (Schmp. 175—177⁰), sondern ein aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln krystallisirendes Product erhalten, welches offenbar β -Methylanthranol ist, da es sich beim Kochen mit wässrigem Alkali mit gelber Farbe löst. Der Schmelzpunkt lag bei 85—89⁰, nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch etwas tiefer, bei 80—84⁰.

Für die Analyse wurde die Substanz wegen ihrer Oxydirbarkeit ausschliesslich im Vacuum getrocknet.

0.1645 g Subst.: 0.5200 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.53, H 5.76.

Gef. » 86.21, » 5.71.

β -Methyl-anthranol hat bereits Limpricht¹⁾ vor einigen Jahren synthetisch aus *p*-Methylbenzylbenzoësäure erhalten. Er giebt den Schmelzpunkt abweichend von unserer Beobachtung zu 100⁰ an. Um uns mit Sicherheit für die Richtigkeit des einen oder anderen Schmelzpunktes entscheiden zu können, haben wir β -Methylanthranol nach dem früher von dem Einen von uns zur Anthranolgewinnung benutzten Verfahren²⁾ aus reinem β -Methylanthrachinon mit Eisessig, Zinn und wenig Salzsäure dargestellt. Die Verbindung wird so sehr schön und glatt erhalten.

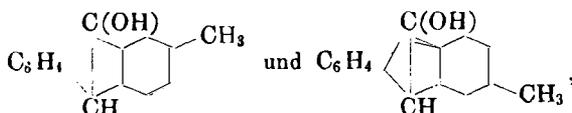
0.1815 g Subst.: 0.5713 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.53, H 5.76.

Gef. » 85.84, » 5.55.

¹⁾ Ann. d. Chem. 314; 241 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 20, 1854 [1887].

Sie schmolz aber gleichfalls von 80–84°. Obwohl von β Methylanthranol theoretisch zwei Isomere,



möglich sind, glauben wir die beobachtete Schmelzpunktsdifferenz doch vielleicht einer geringen Oxydation des Limpricht'schen Productes zuschreiben zu sollen.

Die krystallisirte Jodverbindung, aus Methylanthrachinon durch Einleiten von Jodwasserstoffgas erhalten, ergab:

	Gesamt-Jod	Methyl- anthranol	Summe
(»addirtes Jod« 46,7–48,4 pCt.)	63,73 u. 63,75 pCt.	36,2 pCt.	99,9 pCt.
Ber. $C_{15}H_{12}O.HJ.J_2$ (»addirtes Jod« 43,0 pCt.)	64,5	» 35,5	»

β -Methyl-anthranol in Benzol mit einem Mol.-Gew. Jod in Benzol und überschüssiger Benzol-Jodwasserstoffsäure gefällt.

I. Mehrere Tage im Exsiccator, bis fast gewichtsconstant.

II. Neue Darstellung. 5 Stdn. im Exsiccator.

	Gesamt-Jod	Methyl- anthranol	Summe
I. (»addirtes Jod« 45,3 pCt.)	60,2 pCt.	39,5 pCt.	99,7 pCt.
II. (» » 40,4 pCt.: 44,2 pCt.)	61,2 »	38,6 »	99,8 »
Ber. $(C_{15}H_{12}O.HJ)_2J_3$ (»addirtes Jod« 36,2 pCt.)	61,3	38,7 »	»

Möglicherweise könnte hier ja auch der Hauptsache nach die vorige Verbindung vorliegen, jedenfalls ist die sehr nahe Beziehung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen bemerkenswerth, wofür die Phenylanthranolverbindungen ein weiteres Beispiel liefern.

β -Methyl-anthranol in Benzol und Benzoljodlösung.

Die hier erhaltene Verbindung war sehr abweichend zusammengesetzt. Sie wurde daher aus zwei gesonderten Darstellungen analysirt. Die Analysen zeigten ziemlich gute Uebereinstimmung.

	Gesamt-Jod	Methyl- anthranol	Summe
I.	53,8 pCt.	45,6 pCt.	99,4 pCt.
II. (»addirtes Jod« 39,2 pCt.)	53,7 »	43,5 »	97,2 »
Ber. $C_{15}H_{12}O.J_2 = (C_{15}H_{11}O.HJ)_2J_2$	54,9 »	44,9 »	—

Phenyl-anthranol und farblose Benzol-Jodwasserstoff-Lösung.

Eine hierhergehörige Verbindung, welche aber vom Phenyl-oxanthranol aus dargestellt war, ist schon in der vorigen Abhandlung beschrieben und als $(C_{20}H_{14}O.HJ)_2J_3$ formulirt worden, welche Formel 53.9 pCt. Gesamt-Jod, 45.8 pCt. Phenylanthranol und 32.8 pCt. addirtes Jod verlangt.

Gegen farblose Benzol-Jodwasserstoff-Lösung reagirt Phenyl-anthranol etwas langsamer als Methylanthranol. Nach eintägigem Stehen aber war die Ausbeute an dunkelgrün metallisch glänzenden Blättern recht gut.

Die erste Darstellung lieferte die Zahlen (I), eine zweite unabhängige Darstellung die Zahlen (II), welche mit den früheren Zahlen und der obigen Formel mässig übereinstimmen.

	Gesamt-Jod	Phenyl-anthranol	Summe
I. (»addirtes Jod« 39.1 pCt.)	52.0 pCt.	48.9 pCt.	100.9 pCt.
II. (» » 39.9 »)	52.9 »	48.3 »	101.2 »

Der geringe Ueberschuss der Gesamtsumme über 100 pCt. beruht hier vielleicht auf der grossen Leichtigkeit, mit der sich Phenylanthranol zu Phenyloxyanthranol oxydirt. Letzteres wurde auch in nicht unbedeutlicher Menge in dem Zerlegungsproduct mittels seiner schönen violetten Schwefelsäurereaction festgestellt.

Die Zahl des »addirten Jods« wurde an dem letzteren Präparate auch noch nach 10-tägigem Verweilen im Exsiccator gleich gefunden und zwar sowohl beim Titriren mit (I) wie ohne (II) Jodkaliumzusatz: (I) (»add. J.«) 39.5, (II) 39.3. Die Verbindung aus Phenylanthranol dürfte daher mit der früheren aus Phenylloxanthranol identisch und $(C_{20}H_{14}O.HJ)_2J_3$ sein.

α -(Erythro)-Oxy-anthrachinon mit Jodwasserstoff-Benzol.

Zur Lösung von je 1 g α -Oxy-anthrachinon in 40—50 ccm Benzol wurde die Benzol-Jodwasserstoff-Lösung zugegeben, so lange noch ein Niederschlag entstand. Derselbe ist bisweilen zunächst pulverig und schwarz, geht aber beim Stehen der Mischung über Nacht meist in dunkelmetallglänzende Krystalle über. Ein zweiter Anschuss (II), nach dessen Abscheidung fast alles α -Oxyanthrachinon ausgefällt war, war ebenfalls krystallisirt. Die Verbindung des Erythro-Oxyanthrachinons ist durch ihren hohen Jodgehalt ausgezeichnet:

	Gesamt-Jod
I.	69.3 pCt.
II.	70.3 »
Ber. $(C_{14}H_{10}O_2.HJ)_3$	70.6 •

Bei der Zerlegung dieser Verbindung mit Alkohol und Schwefeldioxyd wird α -Oxy-anthranol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{matrix} C_6H_3.OH$ (α), erhalten.

Es krystallisirte in hellgelben Nadeln oder Blättchen, welche bei 131—134° schmolzen und mit den weiter unten beschriebenen identisch waren.

0.1808 g Sbst.: 0.5340 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.00, H 4.76.

Gef. » 80.55, » 5.10.

Besser stellt man diese Verbindung durch Kochen von 5 g α -Oxyanthrachinon in 150 ccm Eisessig mit 15 g Zinngranalien und zeitweisem Zusatz von im ganzen 15 ccm concentrirter Salzsäure her. Ausbeute ca. 80 pCt. der theoretischen. Aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung scharf bei 136—138°. Sie ist in Benzol äusserst löslich, durch Lignoïn kaum daraus fällbar. Auch in Schwefelkohlenstoff, weniger in Eisessig, löslich.

Die vorstehende Jodverbindung konnte nicht constant erhalten werden. Sie verlor, wie in der Einleitung angegeben, binnen 4½ Monaten fast die Hälfte ihres Jodgehaltes und ging dabei in ein braunes Pulver über.

Auch die Fällung von α -Oxy-anthranol mit Benzoljodlösung wurde nicht gewichtsconstant. Als sie nach 3 Wochen, während deren sie 12 pCt. verloren hatte, analysirt wurde, ergab sie 57.5 pCt. Jod und 43.0 pCt. Oxy-anthranol, Summa 100.5 pCt. Aus diesen Zahlen soll daher eine Formel nicht berechnet werden.

Die Fällung von α -Oxy-anthranol mit farblosem Benzol-Jodwasserstoff ging nur langsam voran, und es wurden zwei aufeinander folgende, deutlich verschiedene Anschüsse erhalten, von denen der erste dicke, jodähnliche Prismen mit einem Gesamtjodgehalte von 50.5 pCt., der zweite tief dunkelbraune Nadeln darstellte, die 42.4 pCt. Jod und 55.2 pCt. α -Oxyanthranol enthielten. Es existiren hier also jedenfalls mehrere Verbindungen, die eine Formulirung zur Zeit unsicher machen.

Chinizarin, Chrysazin und Chrysophansäure.

Ausser der früher erwähnten Jodwasserstoffverbindung, welche noch Chinizarin als solches abspaltet, wurde eine zweite erhalten, welcher, wie die Spaltung lehrt, bereits das Reductionsproduct, 1,4-Dioxy-anthranol, zu Grunde liegt. Letzteres, das bei 155—156° schmolz, ist schon von Pleus¹⁾ dargestellt worden. Man erhält es am besten durch Kochen von Chinizarin in Eisessig mit Zinkstaub.

Da die aus Chinizarin und Jodwasserstoff erhaltene Jodverbindung des 1,4-Dioxyanthranols aus bisher unbekanntem Gründen als Summe des Jods und der organischen Substanz nur 92.6 pCt. ergeben hat, ist von der Aufstellung einer Formel vorläufig abzusehen.

Auch Chrysazin und Chrysophansäure liefern in Benzollösung mit Jodwasserstoff die Anthranolstufen. Das Zerlegungsproduct der Chrysophanverbindung ergab nach der Krystallisation aus Eisessig:

0.1645 g Sbst.: 0.4372 g CO₂. 0.0783 g H₂O.

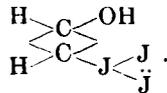
C₁₅H₁₂O₃. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. • 74.14. • 5.28.

Es ist mit dem von dem Einen von uns früher beschriebenen Chrysophanhydranthron¹⁾ identisch. (Schmp. 195–200°, der Acetylverbindung 226–230°; früher angegeben 200–206° bzw. 230–231°.)

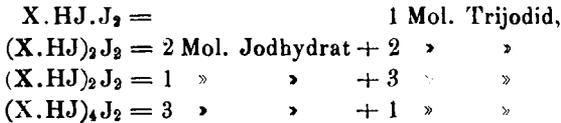
Zahlreiche Analysen, welche wir von den Jodverbindungen dieser und noch anderer Anthrachinonabkömmlinge gemacht haben, unterdrücken wir, weil dabei eine noch geringere Uebereinstimmung als in dem voraufgeführten Material erzielt worden ist. Die Ursache dieses scheinbaren Misserfolges ist nun aber doch klar geworden. In den salzartigen Verbindungen, um die es sich hier handelt, ist der basyle Theil so schwach, dass recht geringe Veränderungen des molekularen Baues wie der näheren Umstände schon genügen, die Verbindungsverhältnisse zu beeinflussen. Gerade die loseren Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle in weniger eng umgrenzter Zahl zusammentreten können als bei normalen Verbindungen. Etwas Aehnliches liegt offenbar, z. B. auch bei den Sulfaten der Triphenylcarbinolgruppe²⁾, vor.

Uebersieht man die, wegen ihrer mangelhaften analytischen Schäfte allerdings nur mit Vorbehalt aufzustellenden, Formeln der obigen Verbindungen, so erscheinen sie — mit einer complicirteren Ausnahme — als Salze aus 1 Mol. des betreffenden Anthranols und 1 Mol. Jodwasserstoff (»Jodhydrate«), welche sich dann noch zu einem oder mehreren Molekülen mit 1 Mol. Jod verbunden haben. Einem »Trijodid« würde, unter Benutzung der atomistisch-additionellen Formulirung folgende Gestaltung der Mesogruppe entsprechen:



Trijodid

Hiernach würden sich die obigen Formeln so auflösen:



In einem Falle wäre auch noch ein Perjodid mit 2 Jodatomen mehr vorhanden.

¹⁾ Diese Berichte 21, 436 [1888].

²⁾ Diese Berichte 38, 1156 [1905].